

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice PhD Thesis, sv. 444

ISSN 1213-4198



Ing. Vladimír Holcman

Dielektrická
relaxační spektroskopie
kompozitních soustav

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav fyziky

Ing. Vladimír Holcman

**DIELEKTRICKÁ RELAXAČNÍ SPEKTROSKOPIE
KOMPOZITNÍCH SOUSTAV**

DIELECTRIC RELAXATION SPECTROSCOPY OF COMPOSITE SYSTEMS

Zkrácená verze Ph.D. Thesis

Obor: Mikroelektronika a technologie
Školitel: Doc. Ing. Karel Liedermann, CSc.
Oponenti: Prof. Ing. Václav Mentlík, CSc.
Doc. Ing. Jaroslav Lelák, CSc.
Datum obhajoby: 9. 1. 2008

Klíčová slova

Kompozitní soustavy, permitivity, ztrátové číslo, niklové kulové částice, dielektrické vlastnosti, elektrické vlastnosti, frakce, velikost Ni částic, kryogenická měření, vysokofrekvenční měření,

Keywords

Composites systems, complex permittivity, loss factor, nickel-sphere particles, dielectric properties, fraction, cryogenic measurement, high-frequency measurement.

Místo uložení práce

Práce je k dispozici na Vědeckém oddělení děkanátu fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně, Údolní 53, Brno, 602 00

Obsah

1	ÚVOD	5
2	DOSAVADNÍ VÝVOJ	6
2.1	Kompozitní materiály	6
2.2	Plněné elastomery	6
2.3	Výroba plněných elastomerů	7
2.4	Dielektrická polarizace	7
2.5	Dielektrikum v časově proměnném elektrickém poli	8
2.6	Teoretické řešení složené soustavy	11
3	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	13
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	13
4.1	Měřicí zařízení	15
4.1.1	HP 4284 a HP 4285	15
4.1.2	Alpha - analyzátor	15
4.2	Nově vyvinutý PC software	16
5	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	16
5.1	Dielektrická relaxační spektra vzorku 1120-25	16
5.2	Dielektrická relaxační spektra vzorků z frakce 1120	17
5.3	Dielektrická relaxační spektra vzorků všech frakcí	19
5.4	Vyhodnocení experimentu	21
5.5	Aplikace dosud známých směsných vztahů	21
5.6	Návrh náhradní matematické funkce	23
6	ZÁVĚR	27
7	LITERATURA	28
	CURRICULUM VITAE	30
	ABSTRACT	31

1 ÚVOD

Současný prudký rozvoj vědy a techniky, jakož i jednotlivých průmyslových oborů, si vyžaduje vývoj nových typů materiálů. Proto se těmto oblastem věnuje velká pozornost. Vývoj ukázal, že klasicky vyráběné materiály už zdaleka nevyhovují náročným požadavkům průmyslové praxe, a to v letecké a automobilové dopravě, energetice, elektronice, strojírenství apod. Tento trend má logicky za následek aktuální potřebu odpovídající diagnostiky jak prvků, tak i systémů všech odvětví elektrotechniky.

Rozvoj elektroniky se dotýká jak izolantů, vodičů či polovodičů, tak i zvodivých plastů a dalších materiálů, bez kterých se prakticky neobejde většina elektronických zařízení.

Jelikož průmyslová praxe žádá stále lepší materiály s výhodnějšími elektrickými, tepelnými a chemickými vlastnostmi, materiály umožňující přípravu tvarově složitějších, přesnějších a hlavně levnějších výrobků, je jednou z možností vývoje nových materiálů zkoumání a výroba kompozitních systémů. Proto se hledají nové možnosti v oblasti dielektrických a magnetických složených soustav – kompozitů.

V některých aplikacích se už v této době nahrazují klasické materiály kompozitními. V praxi se tyto kompozity označují v případě plastů plněných vodivým plnivem názvem zvodivé plasty, nebo vodivé elastomery a v případě magnetických kompozitů plastoferitové, magnetoplastové, magnetokompozitní magnety.

V uvedených materiálech je vodivý nebo magnetický prášek rozptýlen

v polymerní matici. Matrice je tvořena různými druhy polymerů - termoplasty, elastomery i reaktoplasty. Kompozitní materiály s vodivými či magnetickými plnivy

v polymerní matici představují vícesložkový systém, jehož vlastnosti jsou ovlivněny jak charakteristickými vlastnostmi polymerní matrice, tak i vlastnostmi plniva a vzájemnou interakcí na rozhraní plnivo-polymer. Typ polymerní matrice ovlivňuje hlavně mechanické vlastnosti, jako jsou pevnost, tvárnost, chemická odolnost atd. Koncentrační zastoupení vodivého či magnetického plniva ovlivňuje hlavně dielektrické a magnetické vlastnosti kompozitu. Neméně významnou roli hraje v kompozitních soustavách i tvar a velikost přidávaných částic.

Hlavní cíl předložené práce je zjistit, jak bude velikost kulových částic o různém průměru ovlivňovat dielektrické vlastnosti celé kompozitní soustavy pryž – niklový prášek. V nadneseném slova smyslu se dá říci, jaké bude mít soustava vlastnosti, pokud se přidají částice např. 1 μm a 1 mm o stejném objemovém zastoupení. Pokud se ukáže vliv velikosti kulových částic na dielektrické vlastnosti, pokusím se nalézt směsný vztah, který by mohl nejlépe popsat tuto kompozitní soustavu, a to i s koeficientem zastupující velikost kulových částic. Dosud používané směsné vztahy nebudou s velkou pravděpodobností moci být aplikovány, vzhledem k chybějícím koeficientům zastupujícím velikost částic.

Dalším cílem je zjistit vybrané materiálové vlastnosti složené soustavy. Zjišťují se dielektrické vlastnosti – permitivita, ztrátový činitel a ztrátové číslo v závislosti na kmitočtu v rozmezí $10^0 - 10^6$ Hz.

Nejdůležitějším přínosem celé práce by měla být výsledná rovnice, která bude s co největší přesností popisovat tuto složenou soustavu a bude obsahovat koeficient, který bude charakterizovat velikost kulových částí v kompozitu. Tato problematika nebyla

z hlediska dielektrické spektroskopie dosud ve světě zkoumána. Pomocí jiných metod se podařilo prokázat vliv velikosti slídivých částic ve speciálním izolantu.

Zkoumány jsou složené soustavy tvořené maticí z pryže vyráběnou firmou Bayer EG pod obchodním názvem Levapren 450 a plnivem, kterým jsou v tomto případě niklové prášky v pěti frakcích, vyráběné firmou Högenas pod obchodním označením 1010, 1020, 1120, 1320, 1520. Každá z frakcí se liší velikostmi částic.

2 DOSAVADNÍ VÝVOJ

2.1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Kompozitní materiál je „každý materiálový systém, který je složen z více (nejméně dvou) fází, z nichž alespoň jedna je tuhá, s makroskopicky rozeznatelným rozhraním mezi fázemi“ [2]. Kompozity nemohou být označovány jednoduše za kombinaci dvou materiálů; kombinací se musí získat odlišné vlastnosti, než jaké může poskytnout některá ze složek sama, nebo než je jejich prostý součet.

Kompozitní materiály se zpravidla rozdělují podle následujících hledisek [4]:

- podle materiálu matrice (základní fáze):
 - polymerní (termoplasty, reaktoplasty nebo elastomery),
 - keramické a ostatní anorganické (obvykle na silikátové, vápenaté nebo síranové bázi).
- podle struktury nebo geometrické charakteristiky dispergované částice:
 - disperzní (zpevněné kovy),
 - částicové (partikulární, granulární),
 - s částicemi pravidelných tvarů (koule, destičky),
 - plynné inkluze (lehčené polymery, pěnobeton),
 - vláknové (s dlouhými, krátkými, uspořádanými, neuspořádanými vlákny).

2.2 PLNĚNÉ ELASTOMERY

Podobně jako u všech kompozitních materiálů, tak také u plněných elastomerů jsou rozdílné vlastnosti složek spojené do jednoho materiálového celku, což přináší nové technologické možnosti a vlastnosti materiálů.

Plněné elastomery jsou složené soustavy na bázi polymerů, tvořené:

- polymerní matricí (základní fáze) – typu elastomer,
- plnivem (vložená fáze).

Jako matrice se v plněných elastomerech používají přírodní nebo syntetické pryže, jejichž vlastnosti (pevnost, odolnost proti lámání, tvarovatelnost, zvýšená odolnost vůči chemikáliím atd.) se mohou v těchto kompozitních materiálech plně využít. Tyto vlastnosti umožňují přípravu tvarově složitějších a rozměrově přesnějších výrobků plastikářskými technologiemi, jako jsou lisování, vstřikování atd.

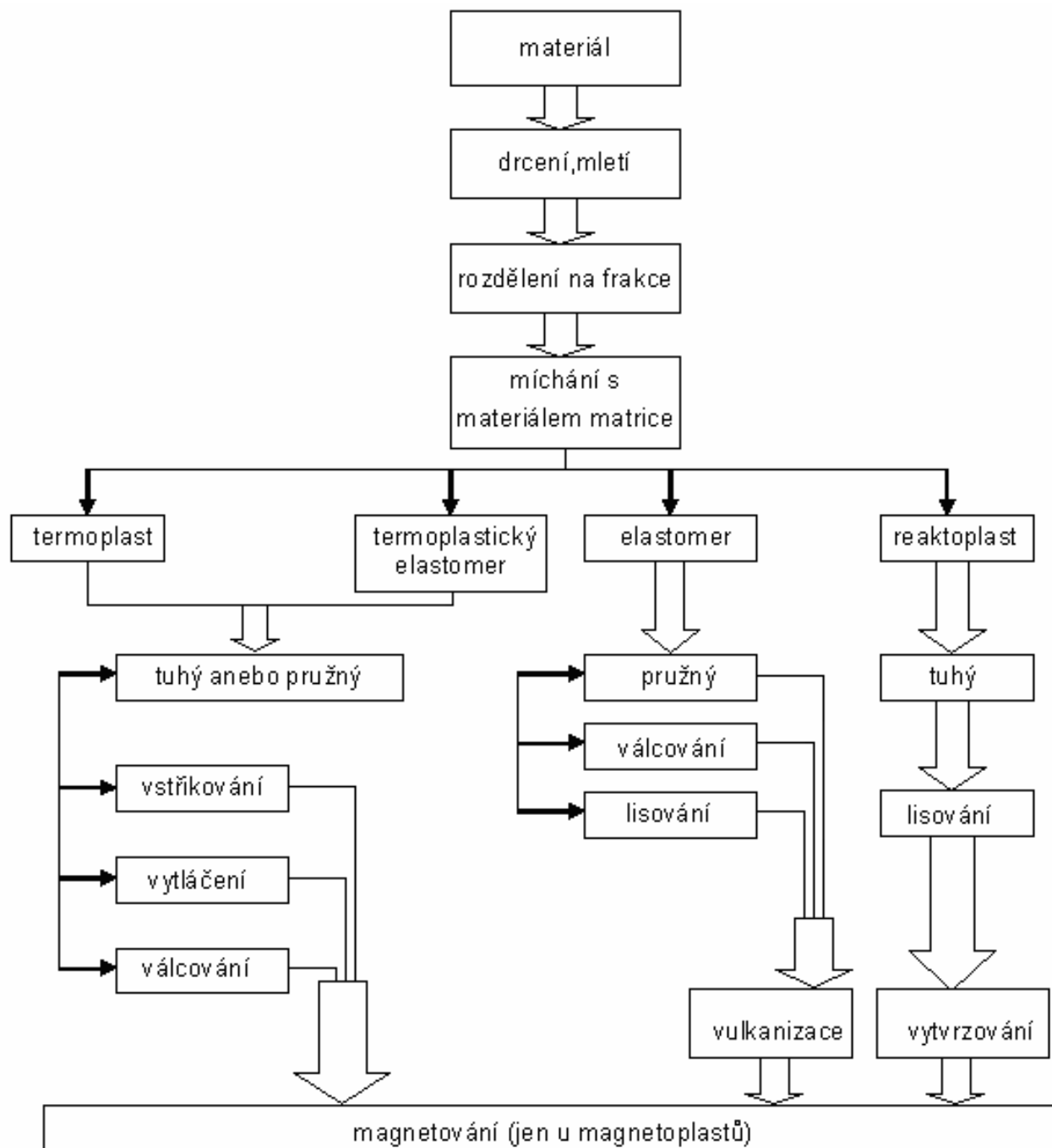
Vložená fáze (plnivo) se přidává do základní fáze (matrice) za účelem zlepšení určitých vlastností základní fáze.

Jako plniva se v plněných elastomerech používají:

- kovové materiály (nikl, železo, měď, platina, hliník atd.),
- magneticky tvrdé i magneticky měkké materiály (ferit strontnatý, barnatý, manganatý, slitiny kovů typu AlNiCo a NbFeB atd.); vzniklé kompozity se pak nazývají magnetoplasty,
- anorganické materiály (slída, skleněná vlákna, keramika atd.),
- ostatní materiály (saze, atd.) .

2.3 VÝROBA PLNĚNÝCH ELASTOMERŮ

Pro výrobu plněných elastomerů je nejdůležitější výběr matrice a plniva. Technologické schéma přípravy plněných elastomerů je uvedeno na obr.1 [1].



Obr. 1 Technologické schéma přípravy plněných elastomerů

2.4 DIELEKTRICKÁ POLARIZACE

Polarizace dielektrik je pohyb vázaných elektrických nábojů pod účinkem elektrického pole a vysunutí těchto nábojů z jejich rovnovážných poloh na ohraničenou malou vzdálenost,

stejně jako orientace polárních molekul. V průběhu dielektrické polarizace dochází buď ke vzniku indukovaných dipólů, či k orientaci permanentních dipólů, popřípadě k obojímu současně.

Po vložení dielektrika do vnějšího elektrického pole s konstantní intenzitou E dojde v důsledku polarizačních jevů v daném prostoru ke zvětšení elektrické indukce D oproti indukci ve vakuu D_0 o hodnotu vektoru polarizace P ; platí

$$D = D_0 + P. \quad (1)$$

Činitel úměrnosti mezi vektorem intenzity elektrického pole E a vektorem elektrické indukce D je relativní permitivita, jak ukazuje vztah

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E, \quad (2)$$

kde $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ je permitivita vakua,
 ε_r je relativní permitivita.

Míra polarizace se hodnotí pomocí relativní permitivity ε_r (ε'), což je poměr kapacity kondenzátoru s daným dielektrikem C_d ke kapacitě rozměrově stejného kondenzátoru s vakuem mezi elektrodami C_0 (geometrická kapacita); platí vztah

$$\varepsilon_r = \frac{C_d}{C_0}. \quad (3)$$

Geometrická kapacita C_0 je

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{S}{h}, \quad (4)$$

kde S je plocha elektrod kondenzátoru a h je tloušťka dielektrika.

Velikost kapacity kondenzátoru a na něm nahromaděný náboj jsou podmíněny souhrnem různých druhů polarizací, z nichž každá se vyznačuje určitými typickými rysy.

Podle [7] existují tři základní druhy polarizací:

- **rychlé** (pružné, elastické) – probíhají prakticky okamžitě a bez energetických ztrát. Pružné (elastické) polarizace nejsou závislé ani na teplotě, ani na kmitočtu. Elektronová a iontová polarizace jsou jedny ze základních polarizací této skupiny.
- **pomalé** (relaxační) - vyznačují se pomalým průběhem. Doby potřebné k ustálení těchto jevů jsou relativně dlouhé $10^{-8} - 10^{-6} \text{ s}$. Časový průběh jejich dozrívání je dán tzv. funkcí odezvy, která se v nejjednodušším případě blíží k exponenciále. Relaxační polarizace jsou teplotně a kmitočtově závislé a jsou vždy doprovázeny dielektrickými ztrátami a ohřevem dielektrika.
- zvláštní.

2.5 DIELEKTRIKUM V ČASOVĚ PROMĚNNÉM ELEKTRICKÉM POLI

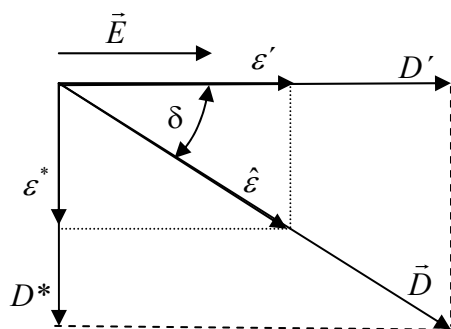
Dielektrické dynamické vlastnosti se u dielektrik projeví po přiložení časově proměnného elektrického pole ve tvaru

$$E(t) = E \cdot \cos \omega t, \quad (5)$$

kde $E(t)$ je amplituda intenzity elektrického pole, $\omega = 2\pi f$ kruhový kmitočet, t je čas.

Elektrická indukce $D(t) = D \cos(\omega t - \delta)$ je pak rovněž periodická funkce se stejným kmitočtem, jako $E(t)$. Vektor elektrické indukce se zpožďuje za vektorem elektrického pole.

Tomuto jevu se říká dielektrická relaxace. Úhel, který svírají vektory elektrické indukce a intenzity elektrického pole se označuje δ (ztrátový úhel), jak ukazuje obr.2.



Obr. 2 Vektorový diagram elektrické indukce a intenzity elektrického pole
Vzájemný vztah mezi elektrickou indukcí a intenzitou elektrického pole je dán vztahem

$$D = \varepsilon(\omega)\varepsilon_0 E, \quad (5)$$

kde ε_0 je permitivita vakua,

$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^*$ je relativní komplexní permitivita.

Podle obr.2 lze relativní komplexní permitivitu rozepsat na reálnou a imaginární složku

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (6)$$

kde $\varepsilon' = \varepsilon_r$ reálná část komplexní permitivity – je mírou kapacitního charakteru dielektrika,

ε'' imaginární část komplexní permitivity – je úměrná polarizačním ztrátám v dielektriku a nazývá se ztrátové číslo.

Z obr. 2 pak plyne, že ztrátové číslo lze vypočítat ze vztahu

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta. \quad (7)$$

Kmitočtovou závislost komplexní permitivity ztrátového dielektrika podle Debyeovy teorie, kdy se předpokládá existence jedné relaxační doby τ [3], lze zapsat ve tvaru:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (8)$$

kde ε_s statická relativní permitivita pro případ $\lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon^*(\omega) \rightarrow \varepsilon_s$,

ε_∞ optická relativní permitivita pro případ $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon^*(\omega) \rightarrow \varepsilon_\infty$.

τ relaxační doba.

Vztah (8) platí pro vzájemně nezávislé a neovlivňující se dipóly, které jsou daleko od sebe, tzn. silně zředěné polární látky v nepolárních rozpouštědlech. V pevných látkách se tato závislost prakticky nepozoruje.

Pokud se rovnice (8) rozepíše na reálnou a imaginární část komplexní permitivity, pak platí následující vztahy:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (9)$$

pro reálnou část komplexní permitivity a

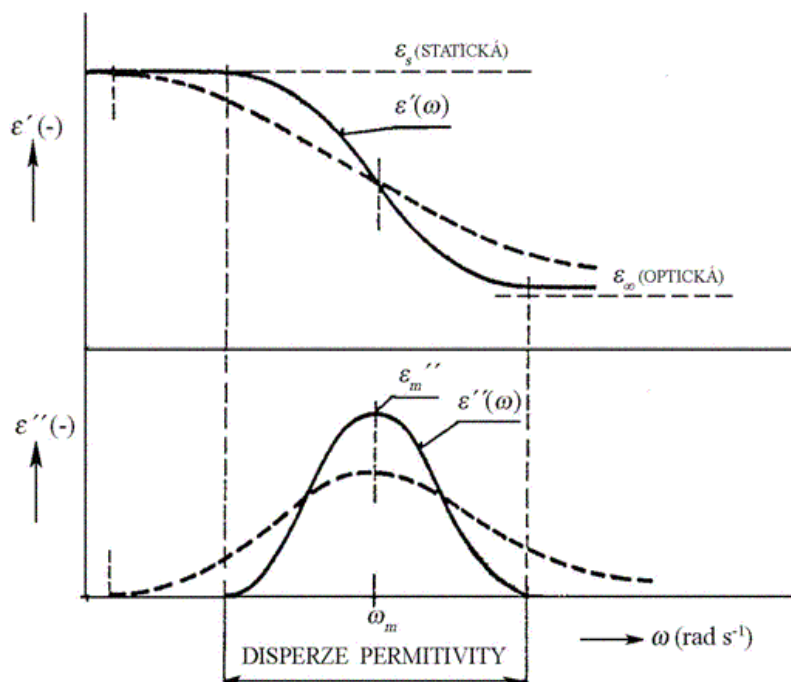
$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (10)$$

pro imaginární část komplexní permitivity.

Pokud se uvažuje i stejnosměrná vodivost, rozšíří se vztah (10) o zlomek, který vyjadřuje příspěvek stejnosměrné vodivosti a lze jej zapsat ve tvaru

$$\varepsilon'' = \frac{\gamma}{\varepsilon_0\omega} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (11)$$

Grafická závislost reálné a imaginární složky komplexní permitivity na kmitočtu je uvedena na obr.3.



Obr. 3 Průběh složek komplexní permitivity na kmitočtu

Podle obr.3 se oblast, kde klesá relativní permitivita s kmitočtem, nazývá oblast kmitočtové disperze permitivit. Bod, kdy závislost ztrátového čísla dosahuje lokálního maxima, je označen ω_m . Čárkovaná čára představuje dielektrikum s rozptylem relaxačních dob.

Z experimentálních výsledků bylo zjištěno, že Debyeův vztah popisuje frekvenční závislost komplexní permitivity v tuhých látkách jen zřídka, což je dáno i tím, že výchozí model (volně otáčivé, na sobě nezávislé dipóly ve viskózním prostředí) je jen velice hrubým modelem skutečné situace v reálném dielektriku. Proto se v praxi používá empirický vztah Havriliako – Negamiho (12)

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau_0)^\alpha]^\beta} \quad (12)$$

Tato funkce byla navržena na základě vyhodnocení rozsáhlého souboru experimentálních dat. Obsahuje čtyři nezávisle volitelné parametry (α , β , $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, τ_0) a obrovskou výhodou je, že v logaritmických souřadnicích je závislost $\varepsilon'(\omega)$ a ω tvořena dvěma přímkami se směrnici α pro $\omega \ll 1/\tau_0$ a $\alpha\beta$ pro $\omega \gg 1/\tau_0$. Z toho plyne, že parametry α a β mají názornou geometrickou

interpretaci, a proto se H-N rozdělení velice často používá pro popis relaxace [9]. Fyzikálně mají zmíněné 4 parametry následující vysvětlení :

- $\Delta\varepsilon$ - míra kooperace dipólů,
- τ_0 - rychlost odezvy,
- α, β - míra kooperativního charakteru dipólů.

2.6 TEORETICKÉ ŘEŠENÍ SLOŽENÉ SOUSTAVY

Složené materiály představují složenou soustavu tvořenou makroskopickými útvary dvou nebo více materiálových složek. Podle [8] je složeným materiálem soustava vyhovující následujícím kritériím:

- soustavu tvoří spojení dvou nebo více materiálů rozdílného chemického složení se zřetelnou hranicí mezi geometrickými útvary složek,
- geometrické útvary jednotlivých složek jsou v soustavě spojeny v celém objemu,
- složená soustava musí mít vlastnosti odlišné od vlastností složek,
- složená soustava musí být vytvořena člověkem [4].

Vlastnosti složených materiálů jsou závislé na množství jednotlivých složek, geometrickém tvaru částic složek, jejich orientaci, uspořádání a rozložení v soustavě. Reakce na hranicích bývají nežádoucí, protože snižují mechanickou pevnost složených materiálů. Navíc vedou k vytvoření přechodových vrstev, které ztěžují matematicko-fyzikální analýzu složené soustavy.

Nejčastějším matematicky popisovaným případem složených soustav je soustava dvousložková. Matematický popis vychází z údajů o vlastnostech jednotlivých složek.

Často se řeší složené soustavy z hlediska relativní permitivity nebo relativní permeability. V obecném případě lze pro permitivitu vícesložkové soustavy psát:

$$\varepsilon_s = F(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n, v_1, v_2, \dots, v_n), \quad (13)$$

kde v_1 až v_n jsou poměrné objemové díly jednotlivých složek soustavy, přičemž platí

$$\sum v_i = 1. \quad (14)$$

Teoretické přístupy k řešení vztahu (13) vedou ke složitějším výrazům, nevhodným pro praktické aplikace. Za zjednodušujících předpokladů lze však z těchto složitých výrazů odvodit jednoduché vztahy pro dvousložkovou soustavu. Nejznámější je vztah Maxwellův a Böttcherův. Tyto vztahy popisují matriční složené soustavy s dispergovanými částicemi kulového nebo alespoň přibližně kulového tvaru.

Maxwellův vztah pro dvousložkovou soustavu s nízkou koncentrací dispergovaných částic má tvar

$$\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} = 3v_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}. \quad (15)$$

Böttcherův vztah pro dvousložkovou lze psát ve tvaru

$$\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_2}{\varepsilon_s} = 3v_1 \cdot \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}, \quad (16)$$

a je vhodný pro soustavy s vyšší koncentrací dispergovaných částic.

V technické praxi velmi používaný je Lichteneckerův mocninový vztah; pro vícesložkovou soustavu platí

$$\varepsilon_s^k = \sum_{i=1}^n v_i \cdot \varepsilon_i^k, \quad (17)$$

kde k je empirický parametr závislý především na tvaru a orientaci částic a nabývající hodnot v intervalu $\langle -1, 1 \rangle$.

Odvozením z (17) pro $k \rightarrow 0$ se získá Lichteneckerův logaritmický vztah, který má pro dvousložkovou soustavu tvar

$$\log \varepsilon_s = v_1 \cdot \log \varepsilon_1 + v_2 \cdot \log \varepsilon_2, \quad (18)$$

Empirické Lichteneckerovy směsné vztahy byly odvozeny pro poměr permitivit menší nebo roven 4. Experimentálně bylo zjištěno, že čím menší je poměr permitivit ε_1 a ε_2 , tím tento vztah poskytuje lepší souhlas s experimentálními výsledky.

Další velmi používané směsné vztahy jsou uvedeny v tab. 2.1 [11].

Tab. 2.1 Používané směsné vztahy

Částice	Vzorec	Poznámky	Reference
kulové	$\varepsilon_1 \left[1 + 3v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right]$	$V_2 < 0.05$	Wagner
kulové	$\frac{\frac{1}{\varepsilon_2^3} - \frac{1}{\varepsilon_1^3}}{\frac{1}{\varepsilon_2^3} - \frac{1}{\varepsilon_1^3}} = v_2$	$V_2 < 0.2$	Looyenga
vodivé kulové	$\varepsilon_1 \frac{1 + 2v_2}{1 - v_2}$	$\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$ $v_2 < 0.25$	Corcum
malé kulové	$\varepsilon_1 \left[1 + v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + A(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \right]$	$V_2 < 0.2$	Sillars
elipsoidy – náhodná orientace	$\varepsilon_1 \left[1 + \frac{1}{3} v_2 \sum_i \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + A(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \right]$	$V_2 < 0.2$	Fricke
válcový	$\varepsilon_1 \frac{3\varepsilon_1 + 2v_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{3\varepsilon_2 - v_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$	$V_2 < 0.2$	Rayleigh
zploštělé	$\varepsilon_2 \frac{3\varepsilon_1 + 2v_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{3\varepsilon_2 - v_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$		Bruggemann
vodivé elipsoidy	$\frac{\varepsilon_1}{1 - \frac{1}{3} v_2 \sum_i \left(\frac{1}{A_i} \right)}$	$\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$	Altschuller
libovolné	$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + K} = v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + K}$	K=empirický parametr	Wiener

3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Předmětem předložené práce je studium dielektrické relaxace v kompozitních polymerech.

Hlavní oblastí je zjištění vlivu velikostí a koncentrací niklových částic na dielektrické vlastnosti zvoleného kompozitního systému. Byly zkoumány vzorky o 5 různých velikostech částic (frakcích) v rozmezí 35-115 μm . Z každé frakce, tj. soubor o přibližně stejné velikosti částic niklu, byly připraveny sady vzorků o různých objemových zastoupeních niklu v matici podle množství získaného niklového prášku. Hlavním přínosem celé práce je zjištění závislosti ztrátového čísla, příp. na ostatní dielektrické a elektrické parametry na velikosti kulových niklových částic v kompozitním systému. Výsledkem celého výzkumu je nová rovnice (směsný vztah) s koeficientem charakterizujícím velikost částic, který co nejlépe charakterizuje chování celého systému. Tato rovnice pak umožňuje podle požadovaných parametru systému připravit přesné objemové zastoupení jednotlivých složek.

Přínosem práce je zjistit, jestli uvedené směsné vztahy jsou vhodné pro plnohodnotný popis měřené soustavy a pokud ji ne zcela přesně popisují, dokázat a vysvětlit důvod špatné uplatnitelnosti těchto vztahů na měřenou soustavu, případně navrhnout nějaký jiný směsný vztah, který by přesně vystihoval zkoumaný kompozitní systém. Byly měřeny frekvenční závislosti relativní permitivity a ztrátového čísla, a z nich byla následně určena závislost velikosti částic na zmíněné vlastnosti. Jelikož se předpokládá v budoucnu velký rozmach kompozitních materiálů je tato problematika sledována pomocí jiných metod, které se zabývají vlastnostmi materiálů, nežli jen pomocí dielektrické spektroskopie. V naší republice ani ve světě dosud problematika zkoumání velikosti částic na výsledné vlastnosti kompozitního systému pomocí relaxační dielektrické spektroskopie nebyla studována.

Další cíl bude podrobný popis a rozbor chování daných kompozitních vzorku v časově proměnném elektrickém poli. Práce byla orientována na zjišťování změn dielektrických vlastností materiálů v intervalu teplot 10-300 K. Výsledkem je pak kompletní dielektrický popis celé soustavy.

V jednotlivých bodech by bylo možné cíle disertace shrnout takto:

- podle možností zvolit nejvhodnější složky pro výsledný kompozitní systém,
- příprava vzorků pro měření, zvláště pro měření v teplotním intervalu 10-300K,
- sestavení, uvedení do provozu a automatizace měřicího kryogenického systému,
- zevrubný popis a rozbor vlastností zkoumaného kompozitního materiálu při velmi nízkých teplotách,
- vytvoření uceleného měřicího systému dokonale vyhovujícího k měření v RDS,
- fyzikální a matematické interpretace naměřených závislostí, včetně fitování závislostí HN funkcí,
- rozbor naměřených výsledku z hlediska velikosti částí,
- sestavení funkce popisující vnitřní rezistivitu systému, jakožto funkce obou složek kompozitu a koncentrace niklových částic a jejich velikost.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem práce bylo sledování a vyhodnocení závislosti velikosti niklových částic na dielektrických parametrech, a proto byly vybrány takové materiály, které splňovaly následující požadavky:

- byly nejdostupnější a cenově nejvýhodnější,

- plnivo splňovala podmínku dostupnosti v několika frakcích,
- dobře vyhovovaly našim požadavkům z hlediska dielektrické spektroskopie,
- vyhovovaly podmínce jednoduché a dostupné výroby.

Jako matrice byl zvolen materiál kopolymer etylén-vinylacetát s 45% hmotnostním zastoupením vinylacetátu s obchodním názvem **Levapren 450**. Tento materiál splňuje podmínky z hlediska dielektrické spektroskopie a je velmi jednoduše připravitelný v klasických gumárenských průmyslových hnětačích a lisech. Vzorky byly dodány ve formě granulátu, který byl následně v hnětačích upravován pomocí klasických gumárenských technologií.

Plnivem byly zvoleny niklové prášky. Tyto prášky jsou dodávány v širokém spektru frakcí s pevně stanoveným rozptylem paramentů. Velkou výhodou je, že se na těchto materiálech nevytváří rychle oxidy, což zjednodušuje práci při výpočtech. Pro přípravu vzorků byly použity niklové prášky s následujícím označením a ve frakcích uvedených v tab. 4.1:

Tab.4.1 Velikosti niklových částí pro všechny frakce

Frakce	99.99% jsou částice v intervalu (průměr)	Střední hodnota velikosti částic (průměr)
1520	90-140 μm	115 μm
1320	45-125 μm ,	85 μm
1120	30-96 μm	63 μm
1020	20-71 μm	45 μm
1010	3-73 μm	35 μm

Všechny uvedené frakce obsahovaly, podle katalogu [7] 95,77% Ni, 2,4% Si, 1,4% B, 0,4% Fe a 0,03% C. Všechny niklové částice mají kulový tvar, což je charakteristické pro výrobu niklu Mondovou metodou.

Přehled všech zkušebních vzorků s údaji o jejich tloušťce je uveden v tab. 4.2. Tloušťka byla měřena u každého vzorku na 10 různých místech a v tabulce jsou uvedeny průměry s mezní chybou. K měření byl použit mikrometr PH 4521.

Tab. 4.2 Zkušební vzorky a jejich tloušťky

vzorek	objemové zastoupení Ni [%]	objemové zastoupení Levapren 450 [%]	označení vzorku	tloušťka vzorku h [mm]	označení vzorku	tloušťka vzorku h [mm]	označení vzorku	tloušťka vzorku h [mm]
matrice	0	100	Matrice	2,04±0,19				
1020 1120 1320	15	85	1020-15	2,11±0,22	1120-15	2,7±0,19	1320-15	2,04±0,18
	18	82	1020-18	2,02±0,19	1120-18	2,03±0,17	1320-18	2,03±0,18
	22	78	1020-22	2,14±0,23	1120-22	2,00±0,17	1320-22	2,12±0,18
	25	75	1020-25	2,08±0,20	1120-25	2,04±0,17	1320-25	2,06±0,18
	30	70	1020-30	1,99±0,07	1120-30	2,01±0,12	1320-30	2,10±0,22
	34	66	1020-34	1,97±0,11	1120-34	2,02±0,15	1320-34	2,09±0,18
1120	42	58			1120-42	2,11±0,22		
	50	50			1120-50	2,02±0,19		
	55	45			1120-55	2,09±0,20		

	60	40			1120-60	2,12±0,18	
	75	25			1120-75	2,14±0,23	
1520 1010	15	85	1520-15	2,11±0,22	1010-15	2,1±0,2	
	18	82	1520-18	2,02±0,19	1010-18	2,02±0,1	
	22	78	1520-22	2,2±0,3	1010-22	2,12±0,23	
	25	75	1520-25	2,01±0,12	1010-25	2,1±0,12	
	30	70	1520-30	2,10±0,22	1010-30	2,30±0,21	
	34	66	1520-34	2,04±0,17	1010-34	2,24±0,12	

4.1 MĚŘICÍ ZAŘÍZENÍ

V kapitole 4.2 je uveden souhrn nepoužívanějších zařízení pro měření v dielektrické spektroskopii. Na velké většině z nich jsem prováděl svá měření. Měření probíhala na universitě v Augsburgu, kde jsem strávil v průběhu dvou let 3 měsíce. V následujících kapitolách budou podrobněji rozebrána jednotlivá zařízení. Zařízení HP 4284, HP 4285 a E4991A jsou k dispozici, stejně jako nově zakoupený kryogenický systém, také na ústavu Fyziky FEKT VUT v Brně. Ostatní přístrojové vybavení popsané v následujících kapitolách jsem používal při mé stáži na universitě v Augsburgu.

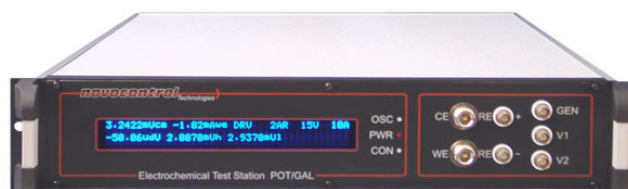
4.1.1 HP 4284 a HP 4285

Pro měření v kmitočtové oblasti bylo použito automatického mostu HP 4284 fy Hewlett Packard s kmitočtovým rozsahem 20 Hz – 1 MHz a HP 4285 s rozsahem 75 KHz – 30 MHz. Jedná se o přesný digitální LCR-metr s automatickým vyvažováním. Použité přístroje jsou vybaveny korekcemi, které slouží k přesnému nastavení počátečního stavu elektrodového systému. Jedná se o korekce OPEN, SHORT, LOAD a nastavení délky kabelu. Pro měření byly využity všechny korekce s výjimkou LOAD, neboť ta slouží pouze pro předem definované kmitočty. Před každým měřením se provede kalibrace, při které přístroj změří tzv. rozptylovou admitanci – korekce OPEN (“naprázdno”) a zbytkovou impedanci – korekce SHORT (“nakrátko”). Elektrodový systém se připojuje čtyřvodičovým vedením a jeho konektory nesou označení H_c , H_p , L_c a L_p [19].



4.1.2 Alpha - analyzátor

Pro měření v oblastech frekvencí 10 mHz – 10 MHz byl použit alpha-analyzátor firmy novocontrol. Jedná se o jeden z nejlepších analyzátorů, které jsou pro nižší frekvence dnes na trhu. Jeho obrovská výhoda spočívá v měření na takřka 9 dekadách, k čemuž se většina ostatních přístrojů ani nepřibližuje. O lepší přesnost nastavování frekvence se stará tzv. doplňkové srovnávací měření. Vlastně to znamená, že měření na každé frekvenci je srovnáno s měřením na vnitřním kapacitním etalonu α -analyzátoru. Nevýhodou tohoto přístupu je



dvojnásobná doba měření. Pro měření v celém frekvenčním intervalu na všech možných frekvencích to představuje dobu 20 hodin. Další obrovskou výhodou je jeho rozlišovací schopnost která se u měření $\text{tg } \delta = 10^{-5}$, což je nižší než u všech ostatních uváděných přístrojů [20].

4.2 NOVĚ VYVINUTÝ PC SOFTWARE

Pro měření v dielektrické oblasti se používají většinou komerčně vyráběné software, které ve velké míře případů nesplňují podmínku flexibility, tzn. při jakýchkoliv problémech je nutné buď zakoupit nový software, nebo se pokusit vybudovat nový. Na ústavu fyziky jsem se dal druhou cestou a naprogramoval jsem komplexní systém, který bude sloužit nejen v oblasti elektrických měření, ale i v jiných oblastech, jako jsou měření šumu v polovodičích, měření C-U a V-A charakteristik a mnoho dalších aplikací.

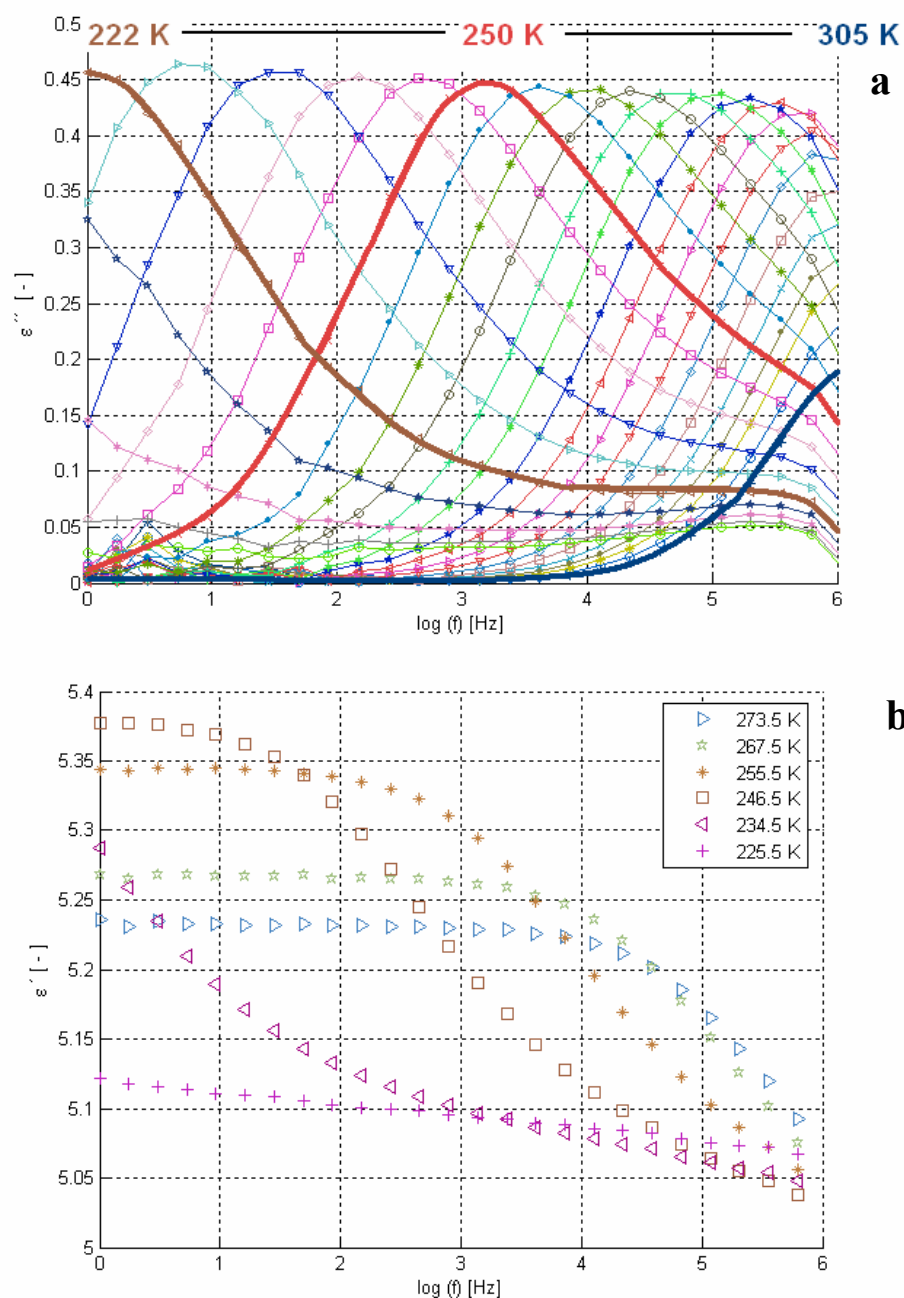
Měřicí program umožňuje měřit velkou většinu vlastností v oblasti dielektrické spektroskopie. Primárně podporuje tyto přístroje HP 4284, HP 4285, Agilent E4991A. Dále systém samozřejmě spolupracuje s nově zakoupeným kryogenickým systémem, stejně tak i s dusíkovou komorou. V oblasti polovodičových měření je systém možné použít pro měření C-U a V-A charakteristik, kde podporuje tyto zdroje Agilent 3631 a 3649 dále pak multimetry Agilent 34401 a 34410. Samozřejmě je možné všechny uvedené závislosti měřit i v teplotní závislosti a to na všech dostupných kryogenických případně teplotních komorách.

Dále už se budu zabývat jen měřením a zpracováním dat v dielektrické spektroskopii. Na našem ústavu byly doposud používány programy, které byly napsány někdy koncem minulého století, tudíž již značně nevyhovovaly našim dnešním požadavkům. Proto jsem napsal nový systém „Dielectric 2006“, který nahrazuje doposud používané programy jakou jsou DK 36, Pplot a další. Nový systém je napsán v moderním a velmi rychle se rozvíjejícím prostředí Matlab v.7.1. Tento systém vyniká především svým obrovským matematickým aparátem, univerzálností, relativní jednoduchostí programování, zahrnuje komunikační protokoly pro sběrnice GPIB, RS 232 a mnoho dalších modulů, které značně ulehčují práci. Další nespornou výhodou je možnost propojit tento program s programy, které jsou napsány v jiných jazycích jako jsou např. C++, C++ Builder, Delphi atd. Tímto způsobem se celý systém „Dielectric 2006“ stal velmi používaným na našem ústavu, neboť je přístupný takřka všem uživatelům, kteří potřebují změřit jakoukoli závislost.

5 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

5.1 DIELEKTRICKÁ RELAXAČNÍ SPEKTRA VZORKU 1120-25

Jelikož bylo změřeno velké množství vzorků (celkem 41), každý v teplotním intervalu 10-300 K a frekvenčním intervalu 10^{-2} Hz - 10^9 Hz, přičemž bylo nastaveno měření 5 bodů na dekádu, jsou v této části práce uvedeny dielektrická spektra jen jednoho ze vzorků. Tento vzorek s označením 1120-25 obsahoval 25% objemového zastoupení niklového prášku frakce 1120. Souhrn pro celou soustavu bude uveden v následujících kapitolách. V použitém teplotním intervalu se u měřených vzorků vyskytovalo pouze 1 relaxační maximum, které se posouvalo v souladu s teorií k vyšším teplotám. Příklad relaxačního spektra pro materiál 1120-25 je uveden na obr. 4 a). Průběhy, které odpovídají nejnižším teplotám, jsou zobrazeny v levé části obrázku. S postupným nárůstem teploty se relaxační maximum posouvá k vyšším teplotám. Poslední viditelné maximum je pak u teploty 279,5 K.



Obr. 4 a) Relaxační spektrum vzorku 1120-25 v teplotním intervalu 305.5 – 222.5 K
b) Závislost relativní permitivity vzorku v teplotním intervalu 273.5 – 225.5 K.

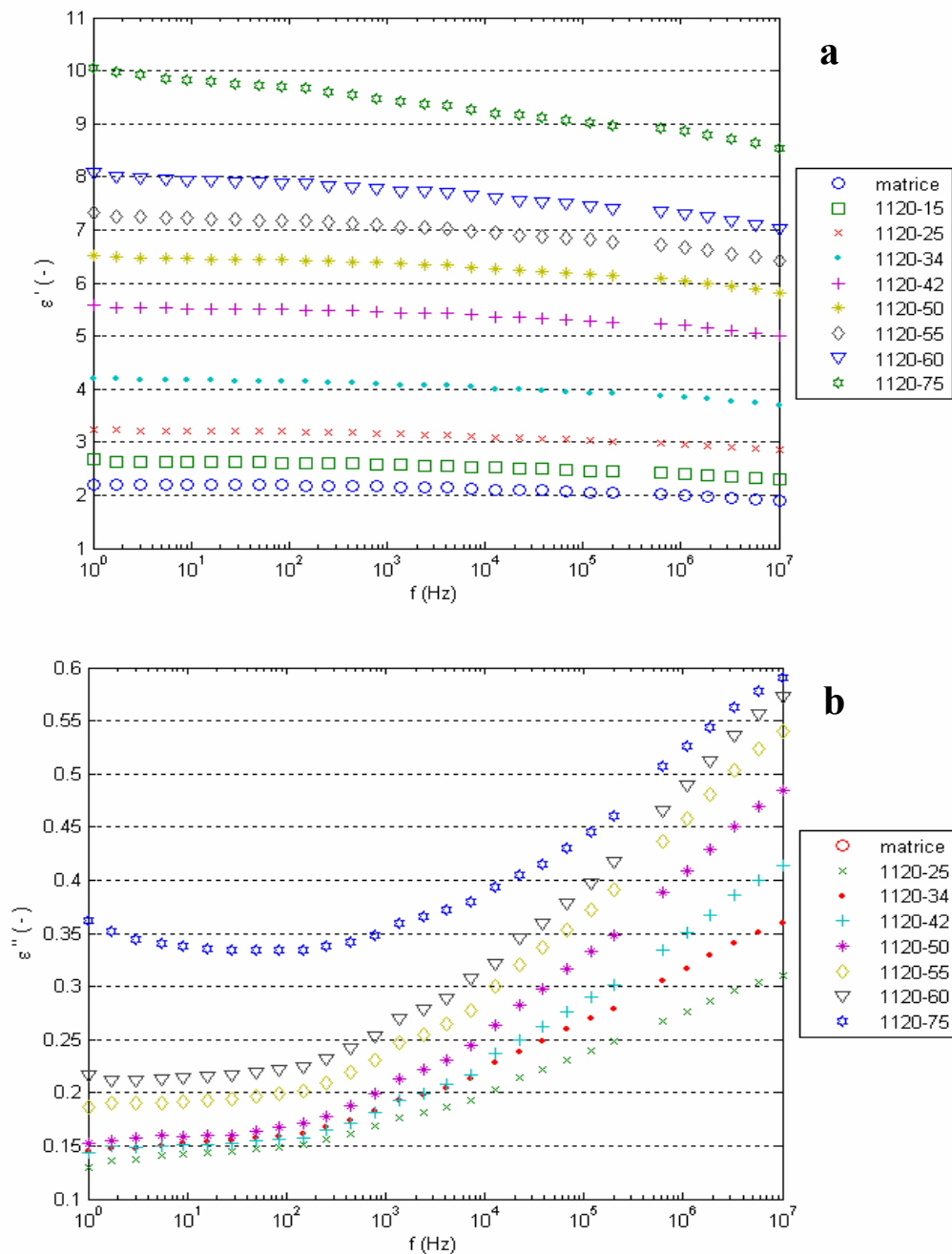
Na obr.4 b) je pak znázorněna závislost permitivity pro teplotní interval 273,5 – 225,5 K. Interval byl zúžen oproti obr. 4 a) kvůli větší přehlednosti.

5.2 DIELEKTRICKÁ RELAXAČNÍ SPEKTRA VZORKŮ Z FRAKCE 1120

V předchozí kapitole byly podrobně popsány závislosti $\epsilon'(\omega)$ a $\epsilon''(\omega)$ změřené na vzorcích 1120-25 a 1120-75. V této kapitole jsou předmětem zkoumání již všechny vzorky z frakce 1120. Velká většina charakteristik pak bude popisovat dielektrické vlastnosti celé soustavy polymer-

-niklové částice v závislosti na objemovém zastoupení niklových částic v matrici. Uvedené charakteristiky v této kapitole objasní, jak se budou měnit dielektrické i elektrické vlastnosti v závislosti na objemovém zastoupení niklových částic v polymerním kompozitu.

V této kapitole se ztěžuje grafická interpretace výsledku, neboť k dosavadním dvěma proměnným, tj. frekvenci a teplotě, přistupuje třetí parametr-koncentrace niklu.



Obr. 5 a) Závislost $\epsilon' = F(f)$ vzorku 1120 při teplotě 297,5 K

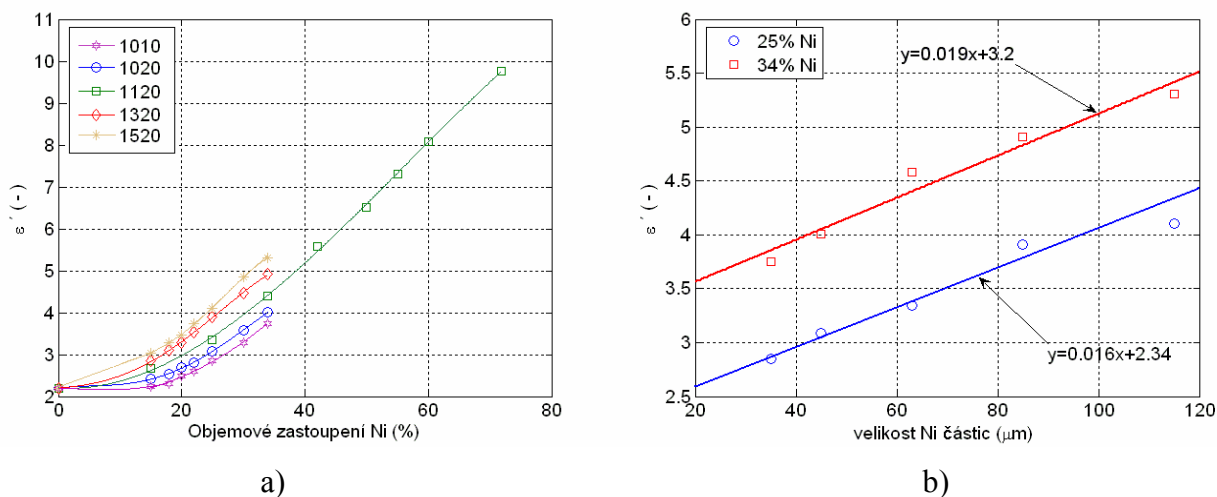
b) Závislost $\epsilon'' = F(f)$ vzorku 1120 při teplotě 297,5 K

Grafická závislost permitivity frakce 1120 je uvedena na obr. 5 a). Nejníže v grafu je vidět frekvenční závislost permitivity matrice, u které je $\epsilon'(1 \text{ kHz}) = 2,15$. S postupným zvyšováním objemového zastoupení v matrici se křivky posouvají směrem k vyšším hodnotám permitivity. Nejvýše je pak zobrazena frekvenční závislost materiálu 1120-75, který obsahuje 75%

objemového zastoupení niklových částic v matrici. Grafická závislost ztrátového čísla je pak vidět na obr.5 b).

5.3 DIELEKTRICKÁ RELAXAČNÍ SPEKTRA VZORKŮ VŠECH FRAKČÍ

Doposud byly uvedeny grafické závislosti dielektrických vlastností měřených na jedné frakci s označením 1120, tzn. při velikosti niklových částic 63 μm . V předcházející kapitole byly uvedeny charakteristiky, které popisují chování soustavy s různým objemovým zastoupením niklu v matrici. Předmětem této kapitoly je porovnání dielektrických i elektrických vlastností všech pěti měřených frakcí. Každá z frakcí má odlišnou průměrnou velikost niklových částic.

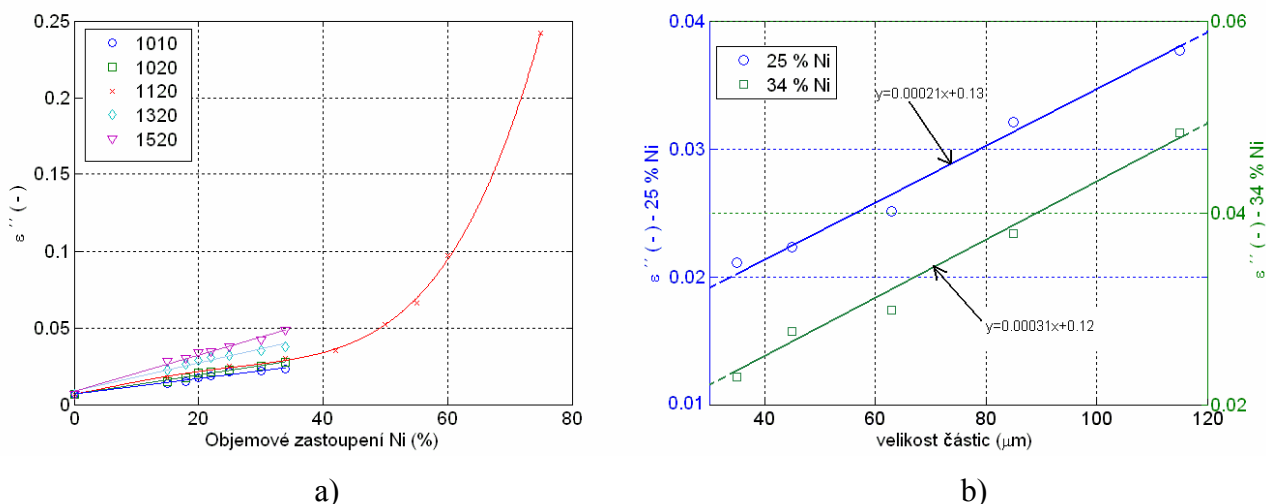


Obr. 6 a) Permittivita všech frakcí v závislosti na objemovém zastoupení niklu v matrici pro frekvenci 100 Hz
b) Závislost relativní permittivity na velikosti Ni částic pro frekvenci 100 Hz a teplotu 300 K

Z teoretického hlediska by se charakteristiky neměly lišit, objemové zastoupení všech frakcí je stejné a podle dosud známých směsných vztahů by se velikost částic neměla nijak uplatňovat na výsledné vlastnosti kompozitního systému.

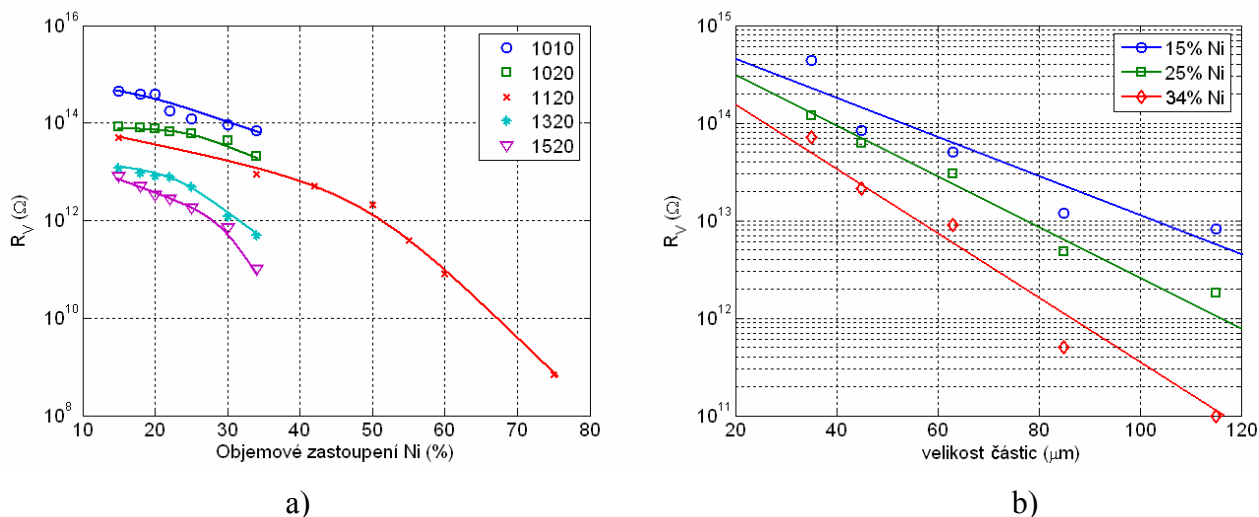
Rozdílné hodnoty relativní permittivity v závislosti na velikosti niklových částic lze velmi dobře pozorovat na obr.6 a). Jsou zde uvedeny charakteristiky relativní permittivity pro všech pět měřených frakcí pro frekvenci 100 Hz. U vyšších frekvencí je průběh křivek prakticky stejný, jen se posouvá hodnota relativní permittivity k nižším hodnotám. Nejnížší křivka ve spektru charakterizuje materiál 1010 s průměrnou velikostí částic 35 μm . Nejvýše ve spektru je pak zobrazena křivka charakterizující materiál 1520 s průměrnou velikostí niklových částic 115 μm . Je zde jasně patrný posuv křivek se zvětšující se velikostí částic. Tuto závislost pak potvrzuje i obr.6 b), kde jsou uvedeny charakteristiky relativní permittivity v závislosti na velikosti částic v kompozitu pro objemové zastoupení niklu v matrici 25 a 34 %. Na obr.6 a) jsou také uvedeny směrnice obou křivek. Tato závislost má tedy lineární průběh, a to pro obě uvedená objemová zastoupení niklu v matrici. Charakter této závislosti je stejný i pro ostatní objemová zastoupení, jen zde nejsou uvedena kvůli přehlednosti. Tento průběh zřetelně dokazuje závislost velikosti niklových částí na hodnotu relativní permittivity, která dosud nebyla nikde ve světě sledována. Pokud obě křivky extrapolujeme k hodnotě 0 μm , tj. k hodnotě relativní permittivity matrice $\epsilon'(100 \text{ Hz}) = 2,2$, dostaneme pro 25% niklu v matrici hodnotu $\epsilon' = 2,34$ a pro 34 % niklu v matrici hodnotu $\epsilon' = 3,2$.

Rozdílné hodnoty ztrátového čísla je možné pozorovat na obr.7 a), kde je také zřetelný rozdíl mezi jednotlivými frakcemi.



Obr. 7 a) Ztrátové číslo všech frakcí v závislosti na objemovém zastoupení niklu v matrici pro frekvenci 100 Hz a teplotu 300 K pro průměrnou velikost částic
b) Závislost ztrátového čísla na velikosti Ni částic pro frekvenci 100 Hz a teplotu 300 K

Na obr.7 a) je pak uvedena závislost velikosti niklových částic na ztrátovém čísle pro objemová zastoupení 25 a 34 % niklu v matrici a teplotu 300 K. Stejně tak jako z obr.6 b), je i zde patrný lineární nárůst hodnoty ztrátového čísla v závislosti na velikosti niklových částic v kompozitu. Směrnice pro obě objemová zastoupení jsou uvedeny v grafu. Zde jsou také uvedeny křivky pro dvě objemová zastoupení niklu v matrici, pro ostatní objemová zastoupení mají charakteristiky stejný průběh.



Obr. 8 a) Závislost vnitřní rezistivity na objemovém zastoupení Ni v matrici
b) Závislost vnitřní rezistivity pro 25 a 34 % objemového zastoupení Ni v matrici a napětí 500 V

Odlíšnost měřených frakcí je možné pozorovat i na průběhu vnitřní rezistivity uvedené na obr.8 a). Plné čáry znázorňují ruční proložení naměřených hodnot. Na tomto obrázku je patrná rozdílnost měřených frakcí a zároveň pokles vnitřní rezistivity v závislosti na objemovém zastoupení niklu v matrici. Tento klesající charakter byl u vnitřní rezistivity očekáván, neboť

výsledné vlastnosti kompozitní soustavy jsou určitým druhem spojení vlastností obou složek. V tomto složeném systému je nosný systém izolant a plnivem je niklový prášek, tedy vodič.

5.4 VYHODNOCENÍ EXPERIMENTU

V předcházející kapitole byly podrobně popsány průběhy relativní permitivity, ztrátového čísla a vnitřní rezistivity. Na všech obrázcích jsou jasně patrné změny všech měřených vlastností v závislosti na průměrné velikosti niklových částic.

Odlišnost frakcí při měření relativní permitivity je patrná z obr.6 a) a obr.6 b). Přehled získaných experimentálních poznatků:

- čím větší objemové zastoupení niklu v matici, tím větší relativní permitivita celé složené soustavy,
- se zvyšující se velikostí kulových niklových částic se také zvětšuje permitivita celé soustavy,
- nárůst relativní permitivity v závislosti na průměrné velikosti niklových částic je lineární závislost se směrnici 0,016-0,019 podle objemového zastoupení niklu.

Další měřenou vlastností je ztrátové číslo. Závislosti pro tuto měřenou soustavu jsou uvedeny na obr.7 a) a obr.7 b). Z těchto charakteristik opět vyplývají stejné závěry jako u měření relativní permitivity, jen s výjimkou směrnice, která se pro velikost ztrátového čísla pohybuje v rozmezí $2,1 \cdot 10^{-3}$ - $3,1 \cdot 10^{-3}$.

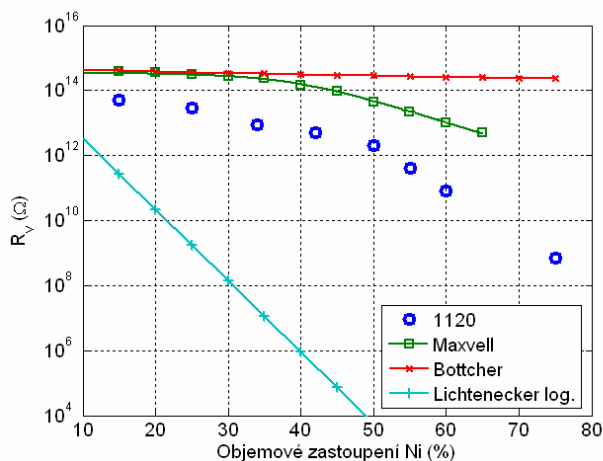
Nejzřetelnější rozdíl jednotlivých frakcí je možné vidět u charakteristik vnitřní rezistivity uvedené na obr.8 a) a obr.8 b). Jak bylo očekáváno se zvyšujícím se objemovým zastoupením niklu v matici se vnitřní rezistivita celé soustavy snižuje, což má za následek vodivé niklové plnivo. Rozdílnost jednotlivých frakcí je pak jasně zřetelná z obr.8 b). Z tohoto grafu plyne, že se zvyšující se velikostí niklových částic se snižuje vnitřní rezistivita celé soustavy, a to značně. Pro příklad, rozdíl hodnot vnitřní rezistivity pro 34% objemového zastoupení niklu a frakce 1010 až 1520, tzn. průměrná velikost částic 35 μm až 115 μm , činí takřka 3 dekády. U vzorků s 15% niklu v matici činí rozdíl hodnot vnitřní rezistivity 1,5 dekády.

Všechny obrázky v této kapitole, zejména pak obr.6 b), obr.7 b) a obr.8 b), zřetelně dokazují vliv niklových kulových částic na měřené dielektrické vlastnosti. Jelikož byl v této kapitole dokázán vliv velikosti niklových kulových částí na měřené dielektrické vlastnosti, je nutné najít, případně vytvořit, směsný vztah, kterým bude možno tuto složenou soustavu, tzn. polymerní matrice – kulové vodivé částice, co nejpřesněji popsat.

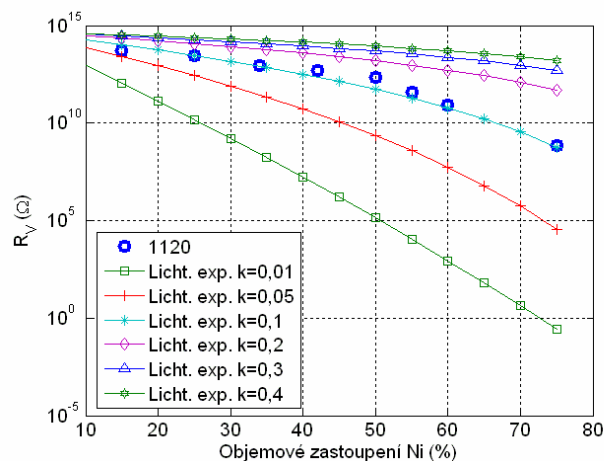
5.5 APLIKACE DOSUD ZNÁMÝCH SMĚSNÝCH VZTAHŮ

V předešlé kapitole byl pomocí dielektrických a elektrických vlastností na složené soustavě nikl-polymer dokázán vliv velikosti kulových částic.

Jelikož tento vliv nelze považovat za zanedbatelný, budu se v této kapitole zabývat nalezením směsného vztahu a koeficientů vystihujících tuto složenou soustavu. V první fázi budu aplikovat vybrané směsné vztahy uvedené v kap. 2.6.



a)

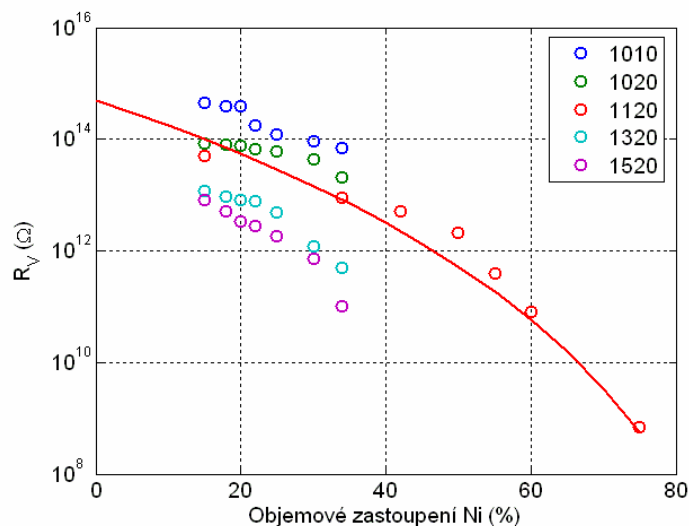


b)

Obr. 9 Aplikace směsných vztahů na materiál 1120

Aplikace nejznámějších a nejpoužívanějších směsných vztahů jsou uvedeny na obr. 9 a) i b). Modré tučné kruhy znázorňují naměřené hodnoty vnitřní rezistivity materiálu 1120. Ostatní křivky jsou nasimulované průběhy pro uvedené směsné vztahy. Z obr. 9 a) je patrné, že nejpoužívanější směsné vztahy jsou pro tuto kompozitní soustavu nevhodné.

Na Obr. 9 b) je pak použit Lichteneckerův exponenciální směsný vztah (2.42) pro různé hodnoty parametru k . Tento parametr charakterizuje v uvedeném směsném vztahu tvar a vzájemné natočení disperzních částic. Jelikož jako nejpríjemnější se jevil Lichteneckerův exponenciální směsný vztah (17), je podrobněji nasimulován na dalším obrázku.



Obr. 10 Aplikace Lichteneckerova exponenciálního směsného vztahu pro koeficient $k=0,1$

Dobrou shodu s Lichteneckerovým exponenciálním vztahem ukazuje obr. 9 b), kde je u koeficientu $k = 0,1$ vidět relativně nejpríjemnější proložení. Tato závislost odpovídá i skutečnosti, že koeficient $k=0,1$ v Lichteneckerově exponenciálním směsném vztahu je právě určen pro kulové částice. Ovšem je nutné si uvědomit, že na obr. 9 b) je uvedena pouze jedna frakce. Pokud si však zobrazíme všechny frakce a Lichteneckerův exponenciální směsný vztah pro

$k=0,1$ jak je vidět na obr. 10 je zřejmé, že měřená data tento směsný vztah vystihuje jen zčásti, a to jen pro frakci 1120.

5.6 NÁVRH NÁHRADNÍ MATEMATICKÉ FUNKCE

Jelikož Lichteneckerův exponenciální směsný vztah pro $k=0,1$ se jevil jako nejlépe vystihující tuto složenou soustavu, vycházel jsem z něj při odvozování nového vztahu, který by lépe charakterizoval složenou soustavu pro kulové částice v polymerní matrici.

Pro lepší orientaci v textu je zde připomenut Lichteneckerův mocninný vztah (17); pro vnitřní rezistivitu vícesložkové soustavy platí

$$R_{VS}^k = \sum_{i=1}^n v_i \cdot R_{Vi}^k, \quad (5.5)$$

kde k je empirický parametr závislý především na tvaru a orientaci částic a nabývající hodnot v intervalu $<-1,1>$. Pro tento případ lze vztah (5.5) pro dvousložkovou soustavu napsat ve tvaru

$$R_{VS}^k = v_1 \cdot R_{Ni}^k + v_2 \cdot R_m^k, \quad (5.6)$$

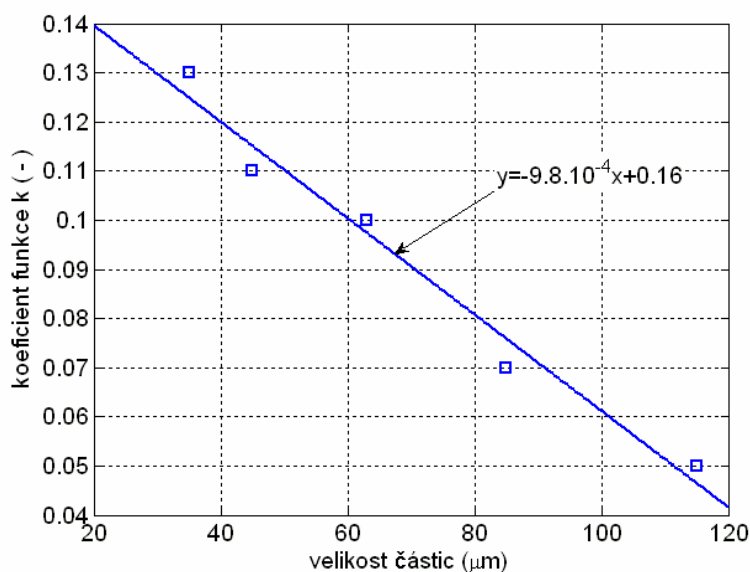
kde R_{VS} – hodnota vnitřní rezistivity soustavy, R_m – přepočtená hodnota vnitřní rezistivity matrice, v_1 – objemové zastoupení matrice, R_{Ni} – rezistivita niklu, v_2 – objemové zastoupení niklu.

Nejprve bylo po podrobném prozkoumání obr. 9 a) nutné nalézt funkci, která bude charakterizovat posuv závislosti vnitřní rezistivity v závislosti na velikosti částic k nižším hodnotám. Po proložení křivek z obr. 9 a) k hodnotě 0 % objemového zastoupení niklu, tzn. hodnoty vnitřní rezistivity matrice, byla nalezena exponenciální závislost

$$R_m = R_{mz} \cdot \exp(-0,035 \cdot b), \quad (5.7)$$

kde R_{mz} – změřená hodnota vnitřní rezistivity matrice, b – koeficient velikosti dispergovaných částic v μm .

Další problém nastane se sklonem křivek. Jak je patrné z obr. 9 a), sklon křivek se v závislosti na velikosti částic mění. Sklon křivek je v rovnici charakterizován koeficientem k . Je tedy zřejmé, že je nutné nalézt i funkci, která bude popisovat změnu parametru k v závislosti na velikosti částic. Tato funkce je uvedena na obr. 11. Jedná se o lineární funkci, kde na ose y je hodnota parametru k a na ose x je průměrná velikost kulových částic. Z tohoto grafu je patrné, že se zvyšující se velikostí částic v kompozitu je nutná i změna hodnoty parametru k . Rovnice funkce je pak také uvedena na obrázku obr. 11.



Obr. 11 Závislost koeficientu k z rovnice 4.14 na velikosti dispergovaných částic

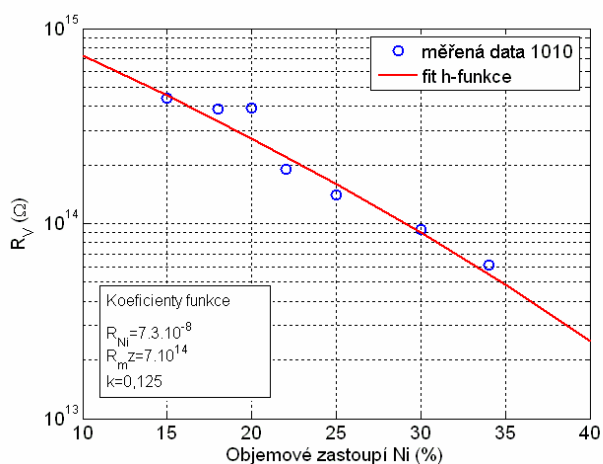
Rozsah objemového zastoupení niklových částic v matrici se u mnou měřených vzorků pohyboval v intervalu 15-75 % objemového zastoupení niklu v matrici. Jednou z nevýhod velké většiny směsných vztahů je interval platnosti pouze do hodnot nepřekračujících 50 %. Z tohoto důvodu bylo nutné dále upravit vztah 5.6 tak, aby popisoval složený systém nejméně v mnou měřeném intervalu hodnot. Byla nalezená nová funkce, která daleko lépe vystihuje tuto měřenou soustavu s kulovými částicemi. Jedná se o upravený Lichteneckerův mocninný vztah, který je rozšířen o koeficient b a je i částečně upraven. Výsledný vztah pak nabývá tvaru

$$R_{vs}^k = \frac{v_1 \cdot R_{Ni}^k + v_2 \cdot (R_{mz} \cdot \exp[-0,035 \cdot b])^k}{v_1} \quad (5.8)$$

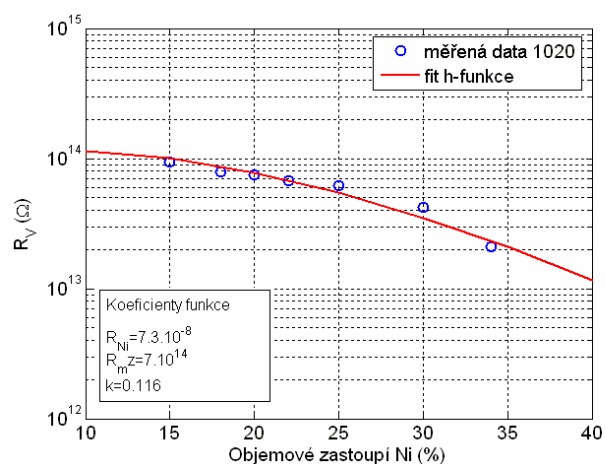
kde - $k = -9,8 \cdot 10^{-4} \cdot b + 0,16$ a b – velikost dispergovaných kulových částic [μm]. Po úpravě lze rovnici napsat ve tvaru

$$R_{vs} = \exp \left[\frac{\log(v_1^2 R_{Ni}^k + v_2 (R_{mz} \cdot (-0,035 \cdot b))^k)}{v_1 \cdot k} \right] \quad (5.9)$$

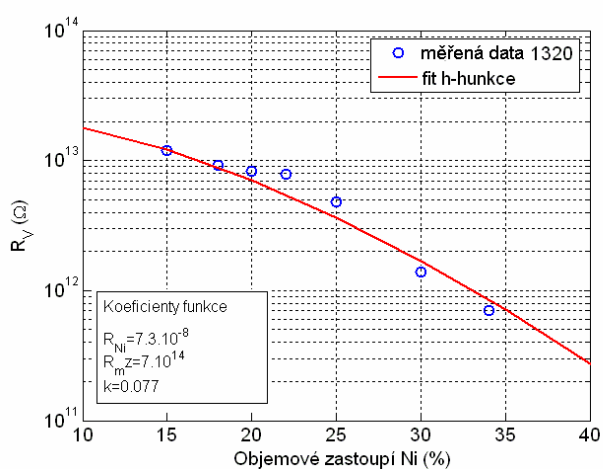
Tento nový směsný vztah v co největší míře popisuje zkoumanou kompozitní soustavu kulové niklové částice o různých průměrech – polymerní matrice. Grafická interpretace vztahu (5.8) je uvedena na obr. 12.



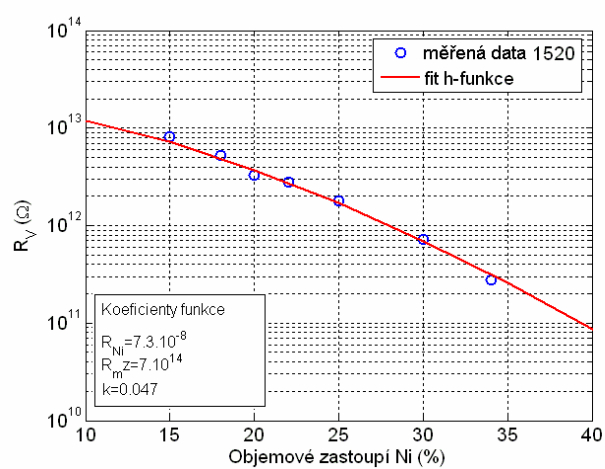
a)



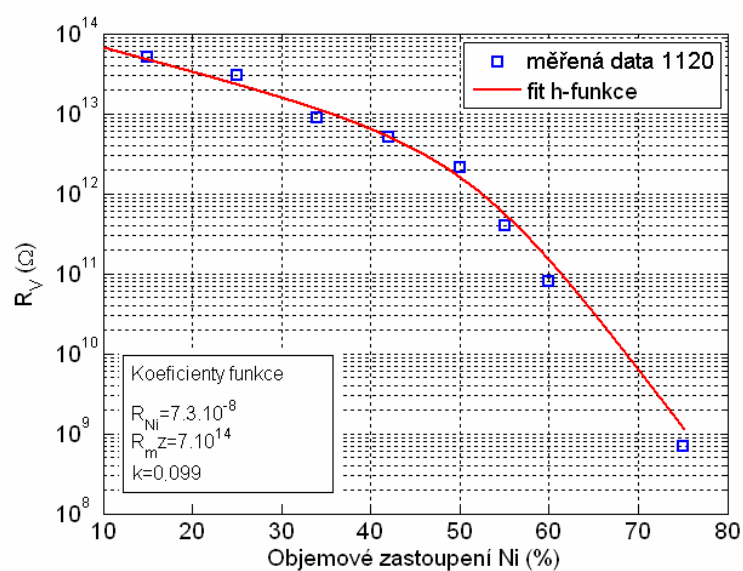
b)



c)



d)



e)

Obr. 12 Výsledky fitu h-funkce pro materiály : a) 1010 b) 1020 c) 1320 d) 1520 a e) 1120 – koeficienty R_{Ni} a R_m v grafech mají jednotku Ω .

Z uvedených grafických závislostí vyplývá, že rovnice 5.8 vystihuje měřenou kompozitní soustavu velmi dobře, a to nejen v oblastech do cca. 50 % objemového zastoupení plniva v matrici, ale v našem případě až po 75 % objemového zastoupení niklových částic v matrici. Velmi důležitý je parametr b , který se vyskytuje jak v rovnici 5.8, tak i v koeficientu k . Parametr b je v této rovnici významný, neboť charakterizuje velikost, přesněji řečeno průměr, dispergovaných částic v μm . Koeficient k ve vztahu 5.8 již nemá žádnou souvislost s parametrem k v Lichteneckerově mocninném vztahu 5.5.

Tento nový směsný vztah poskytuje velmi dobrou shodu s naměřenými daty pro složenou soustavu Levapren 450 (polymerní matrice) – niklový prášek (kulové částice velikostí 35-115 μm). Ověřením platnosti toho směsného vztahu i na další směsné vztahy se jeví jako námět na další výzkum. Pravděpodobně by se jednalo o změření dalších soustav s kulovými částicemi a nalezení tak konstanty k i pro ostatní kompozitní soustavy.

6 ZÁVĚR

Dielektrická relaxační spektroskopie (DRS) slouží ke studiu molekulární dynamiky polárních nebo polarizovaných materiálů. Realizuje se v časové nebo frekvenční oblasti. V obou případech se musí pro komplexní posouzení sledovat chování materiálů při různých teplotách, resp. vlhkostech a dále při různých intenzitách přiloženého elektrického pole.

Hlavním cílem předložené práce bylo zjistit, jak bude velikost kulových částic o různém průměru ovlivňovat dielektrické vlastnosti celé kompozitní soustavy pryž – niklový prášek. Dále na tuto soustavu byly aplikovány dosud známé směsné vztahy, jelikož tyto směsné vztahy neposkytovaly přijatelné výsledky byl nalezen nový směsný vztah, který v co největší možné míře charakterizuje měřenou soustavu kulové niklové částice-polymerní matrice.

Dalším cílem bylo zjistit vybrané dielektrické vlastnosti složené soustavy a prozkoumání tak celé soustavy z pohledu dielektrické relaxační spektroskopie. Byly zjišťovány dielektrické vlastnosti – permitivita, ztrátový činitel a ztrátové číslo v závislosti na kmitočtu v rozmezí $10^0 - 10^6$ Hz a v teplotním intervalu 10-310 K.

Poslední oblastí této práce bylo upravení dosavadní měřicí aparatury, která přesně vyhovuje požadavkům na měření v relaxační dielektrické spektroskopii. Byl naprogramován nový software, který nahrazuje dosavadní software jako DK36, pplot atd. Nedílnou oblastí pak bylo dobudování pracoviště pro dielektrickou relaxační spektroskopii. Zejména se jedná o dobudování stávajícího pracoviště UFYZ FEKT VUT v Brně pro DRS směrem k rozšíření možností zkoumání vzorků při nízkých teplotách, tzn. sestavení nově zakoupeného kryogenického systému a jeho uvedení do provozu.

Hlavním přínosem celé práce je jasné prokázání vlivu velikosti niklových kulových částic v kompozitu na jeho dielektrické vlastnosti a jeho matematická kvantifikace. Znamená to významný posun v oblasti výzkumu kompozitních materiálu resp. v oblasti výpočtů směsných vztahů.

Bylo zjištěno, že přidání plniva (kulových niklových částic) o různých velikostech a stejném objemovém zastoupení do polymerní matrice nebude mít za následek kompozity o stejných dielektrických vlastnostech. Tato závislost zatím nebyla nikde publikována. Byl navržen nový směsný vztah, který velmi dobře popisuje chování celého kompozitního systému nikl-polymer. Jedná se o Lichteneckerův exponenciální směsný vztah upravený tak, aby popisoval soustavu v intervalu 0-75 % objemového zastoupení plniva v matrici a dále, aby obsahoval koeficient charakterizující velikost částic. Tento nový směsný vztah popisuje velmi dobře tuto složenou soustavu niklové kulové částice – polymerní matrice. Vzhledem k charakteru výzkumu je pravděpodobné, že směsný vztah tohoto typu bude platit i pro ostatní soustavy charakteru kulové částice – polymerní matrice, ovšem není to zatím experimentálně dokázáno.

Z měření dielektrických vlastností vyplývá, že měřený polymer a z něj odvozené kompozity, se chovají jako polární látky. V kompozitu polymer – nikl se vyskytují relaxační procesy. Relaxační polarizace potvrzují měřené kmitočtové charakteristiky relativní permitivity, ztrátového činitele a ztrátového čísla. Se zvyšováním objemového zastoupení plniva v kompozitu roste podle očekávání jak relativní permitivita a ztrátový činitel, tak také ztrátové číslo. Se zvyšujícím se hmotnostním zastoupením niklu v matrici se posouvá očekávané lokální maximum ztrátového činitele k vyšším kmitočtům, což je následek relaxačních polarizací.

Podařilo se vytvořit nový software pro komplexní měření a vyhodnocování výsledků nejen v relaxační dielektrické spektroskopii, ale i ostatních aplikacích řešených na Ústavu fyziky VUT FEKT v Brně. Primárně podporuje přístroje HP 4284, HP 4285 a Agilent E4991A. Dále systém spolupracuje s nově zakoupeným kryogenickým systémem, stejně tak i s dusíkovou komorou. V oblasti polovodičových měření je systém možné použít pro měření C-U a V-A charakteristik, kde podporuje zdroje Agilent 3631 a 3649, dále pak multimetry Agilent 34401 a 34410.

7 LITERATURA

- [1] KOVÁČIKOVÁ, S., VICEN, R., HUDEC, I. Kompozitné materiály na báze polymernej matrice a magnetického plniva. Elektroizolačná a káblová technika, 53, 2000, str.43 – 46, ISSN 0322-7111.
- [2] BAREŠ, A. Kompozitní materiály. Státní nakladatelství technické literatury Praha 1988 str.105-135.
- [3] HUDEC, I., ALEX, P., KRAMAROVÁ, Z., CHODÁK, I., FERANC, J.: New fillers in Elastomers. Editor(i): Hans-Joachim Radusch, V 21st mannual meeting of the PPS, Leipzig, str. 213, 2005.
- [4] HASSDENTEUFEL, J., DUBSKÝ, J., RAPOŠ, M., ŠANDERA, J. Elektrotechnické materiály. Státní nakladatelství technické literatury Praha 1978 str. 20-280 .
- [5] MENTLÍK, V. Dielektrické prvky a systémy. Praha: Ben-technická literatura, 2006, ISBN 80-7300-189-6
- [6] JIRÁK, J. a kolektiv: Materiály a technická dokumentace. Elektronická skripta FEKT VUT Brno 2002.
- [7] SCHNEIDER, U. Breitbandige dielektrische Studien der Dynamik struktureller Glasbildner. [Disertační práce]. Universita Augsburg 2000.
- [8] LIEDERMANN, K., KOUKAL, V., PETRŮ, Z., SCHWARZBACH, J. Fyzika a technologie elektrotechnických materiálů – Vybrané části z anorganických materiálů. Skripta VUT v Brně, 1978.
- [9] LIEDERMANN, K., jun. Dielektrická relaxační spektroskopie polymerních látek. [Habilitační práce]. VUT Brno 1996.
- [10] http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/lectures/lec_16.html
- [11] VAN BEEK, L. K. H., Dielectric behavior of heterogenous systems, in Progress in Dielectrics, edited by J. B. Birks, pp. 69-114, CRC Press, Cleveland,Ohio, 1967.
- [12] Wempo s.r.o., Katalogové listy niklových kulových částí, 2003.
- [13] LIEDERMANN, K., jun. Nedestruktivní diagnostika a fyzika dielektrik. Elektronická skripta. FEKT VUT Brno, 2006.
- [14] JIRÁK, J.,AUTRATA, R., LIDERMAN, K., ROZSÍVALOVÁ, Z., SEDLAŘÍKOVÁ, M.: Materiály v elektrotechnice. Elektronická skripta FEI VUT v Brně, 2002.
- [15] LUNKENHEIMER, P. Dielectric Spectroscopy of glassy dynamics, Shaken Verlag, Aachen 1999.
- [16] HUDEC, I., Z., CHODÁK, I. : Technická příprava kompozitních systémů. Elektronická skripta STUBA STU v Bratislavě, 2000.
- [17] JANYPKA, P., JAŠŠO, M., HUDEC, I., ONDÁŠ, M. : Spôsob úpravy výstužných materiálův, za účelom zvýšenia adhézie ku gumárenskej zmesi. PP 73-2001, 2001.
- [18] RIANDE, E., DIAZ-CALLEJA, R.: Electrical properties of polymers, USA, Publishing 2004, ISBN: 0-8247-5346-1.
- [19] Katalog firmy HP 4284 a HP 4285, 1999.
- [20] WEHN, R: Dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung der Glasdynamik im Nichtgleichgewicht. [Disertační práce]. Universita Augsburg 2005,

- [21] Hewlett-Packard, Operation Manual HP 4191A RF Impedance Analyzer (1990).
- [22] Agilent Technologies, Agilent E4991A RF Impedance/Material Analyzer Operation Manual (2002).
- [23] HAVLÍČEK, S. – KAZELLE, J.: Materiály a technologie – Laboratorní cvičení. Skripta FEKT VUT v Brně, 1989.
- [24] LIEDERMANN, K., Colloid Polymer Sci., 274, 1996, s. 20.

CURRICULUM VITAE

Jméno: Vladimír Holcman

Narozen: December 16st 1979 in Brno

Kontakt: xholcm00@feec.vutbr.cz

Vzdělání a odborná praxe

V letech 1994-1998 jsem studoval na střední průmyslové škole elektrotechnické, obor elektronické počítačové systémy.

V letech 1998-2001 jsem studoval bakalářské studium na FEI VUT v Brně, obor elektronické součástky, specializace materiálové inženýrství. Moje bakalářská práce byla napsána na téma “Dielektrické vlastnosti magnetokompozitů”.

V letech 2001-2004 jsem studoval inženýrské studium na FEKT VUT v Brně, obor elektrotechnická výroba a management. Moje diplomová práce byla napsána na téma “Elektrické vlastnosti elastomerů s kovovým plnivem.”

Od roku 2004 studuji PhD. program na fakultě fyziky FEKT VUT v Brně. Od roku 2005 jsem odborným asistentem na Ústavu fyziky FEKT VUT v Brně. V roce 2005 a 2006 jsem byl na výzkumném pobytu na univerzitě v Augsburgu v Německu, kde jsem spolupracoval s Prof. Dr. Aloisem Loidlem a Dr. Peterem Lunkenheimerem. Oba zmíněné pobyty trvaly 1,5 měsíce. V lednu roku 2006 jsem se zúčastnil mezinárodní konference Composites 2006, která byla pořádána v Los Angeles a byla zaměřena na polymerní kompozitní systémy.

Jazyky

English, German

ABSTRACT

The subject of this doctoral thesis is the study of dielectric properties of a binary composite made up of a polymer matrix and metallic filler. Properties of such composites have been extensively examined in the past and they turned out to depend on temperature, frequency and in particular on filler concentration. The objective of this work was first to experimentally establish and second to describe quantitatively the effect of the size of metallic particles on the properties of the composite concerned, yet at the same filler concentration. This study was carried out on the model system ethylene-vinylacetate copolymer – nickel.

The acquisition of experimental results required extensive measurements in a wide frequency and temperature interval, as well as a manufacture and preparation of a large set of samples with different concentrations and Ni filler sizes. Measurements were in part carried out at the Centre for Electronic Correlations and Magnetism, Institute of Experimental Physics V of the University of Augsburg (Germany) and, after the installation of a new cryogenic system, at the Department of Physics at FEEC, BUT Brno. Measurements were performed on a number of meters (Alpha-Analyzer of Novocontrol, HP4284A and HP4285A of Hewlett Packard and E4991A of Agilent) in the frequency range 1 Hz – 1 MHz and in the temperature interval 10 K – 300 K. The nickel concentration in systems studied varied from 0 % to 75 % and nickel particles were of a spherical shape with diameters between 35 and 115 μm .

The measurement results have shown that in the above frequency and temperature window just a single relaxation and a single conductivity mechanism occur. It was also proved that the frequency dependence of complex permittivity is for different Ni particle sizes at the same concentration different. These results have been quantified and a simple mathematical formula based on the Lichtenecker mixture rule has been proposed for their description. The physical origin of the effect of particle size at the same total nickel concentration is sought in different surface areas of internal interfaces between nickel and polymer in the composite.